

DERWENT-ACC-NO: 2004-160806

DERWENT-WEEK: 200416

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optoelectric transducer e.g. solar cell, has organic semiconductor layer consisting of uniformly mixed p and n type organic semiconductor particles, between electrodes

PRIORITY-DATA: 2002JP-0141052 (May 16, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 2003332600 A		November 21, 2003	N/A
011	H01L 031/04		

INT-CL (IPC): H01L031/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003332600A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The p-type and n-type organic semiconductor particles having particle diameter of 0.01-30  $\mu$ m which is insoluble in water-based solvent are mixed uniformly, to form an organic semiconductor layer (16), and the electrodes (14a,14b) are formed opposing the organic semiconductor layer.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for optoelectric transducer manufacturing method.

USE - E.g. solar cell.

ADVANTAGE - The photoelectric conversion efficiency of the optoelectric transducer is improved.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a cross-sectional view of the optoelectric transducer. (Drawing includes non-English language text).

substrate 12

electrodes 14a,14b

organic semiconductor layer 16

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-332600  
(P2003-332600A)

(43) 公開日 平成15年11月21日 (2003. 11. 21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 31/04

データベース\* (参考)  
D 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-141052(P2002-141052)

(22) 出願日 平成14年 5 月16日 (2002. 5. 16)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 星野 勝義

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33 千葉大  
学 工学部内

(72) 発明者 倉田 英明

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社中央研究所内

(74) 代理人 100109014

弁理士 伊藤 充

Fターム(参考) 5F051 AA12 CB30 FA04 FA06 GA03

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及びその製造方法

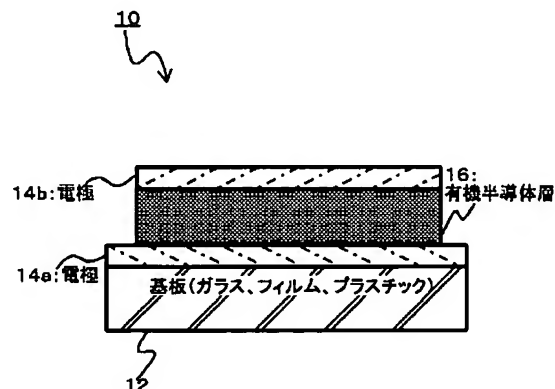
(57) 【要約】

【課題】 溶媒に不要な p 型、n 型の有機半導体物質が、微粒子の状態に均一に混合された光電変換層を構成して光電変換効率が高い光電変換素子を提供すること、及びその製造方法を提供することである。

【解決手段】 光電変換素子 10 は、基板 12 上に、電極 14 a と電極 14 b とで挟まれた有機半導体層 16 を設けた構成をなしている。有機半導体層 16 を積層するために、まず、n 型及び p 型の 2 種類の有機半導体微粒子を、フェロセン誘導体を用いて水性媒体中に混合分散し、ミセル分散液を得る。次に、電解又は光照射によりミセル電解反応を誘起し、薄膜化・積層することで、両半導体物質微粒子が粒子レベルで均一に混合された薄膜を得る。この結果、両半導体物質が均一に混合した有機半導体層が得られ、光電変換効率が向上した光電変換素子が得られる。

IDM-0005

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の電極と、

前記第1の電極上に形成された有機半導体層と、  
前記有機半導体層上に設けられた電極であって、前記第1の電極と対向する第2の電極と、を備えた光電変換素子において、  
前記有機半導体層は、p型有機半導体粒子と、n型有機半導体粒子と、から成る層であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記n型有機半導体粒子の粒径が0.01～30 $\mu$ mであり、前記p型有機半導体粒子の粒径が0.01～30 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記有機半導体層中において、n型半導体粒子とp型半導体粒子とが、均一に混合されていることを特徴とする請求項1又は2記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記p型有機半導体粒子は水性溶媒に不溶であり、前記n型有機半導体粒子も水性溶媒に不溶であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項5】 前記p型有機半導体粒子間に空隙が存在し、前記n型有機半導体粒子間も空隙が存在することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 第1の電極と、

前記第1の電極上に形成された有機半導体層と、  
前記有機半導体層上に設けられた電極であって、前記第1の電極と対向する第2の電極と、を備えた光電変換素子を製造する方法において、

p型有機半導体の粒子と、n型有機半導体の粒子とを、フェロセン誘導体界面活性剤とともに水性媒体中で分散・混合し、ミセル分散液を作成するステップと、

前記ミセル分散液を電解することによって、前記第1の電極上に、前記p型有機半導体の粒子と前記n型有機半導体の粒子からなる前記有機半導体層を積層するステップと、

を含むことを特徴とする光電変換素子製造方法。

【請求項7】 第1の電極と、

前記第1の電極に形成された有機半導体層と、  
前記有機半導体層上に設けられた電極であって、前記第1の電極と対向する第2の電極と、を備えた光電変換素子を製造する方法において、

p型有機半導体の粒子と、n型有機半導体の粒子とを、フェロセン誘導体界面活性剤とともに水性媒体中で分散・混合し、ミセル分散液を作成するステップと、

前記ミセル分散液に、1～100mMの範囲の光酸化触媒と、1～100mMの範囲の光酸化触媒と、1：5～5：1の比率範囲で添加するステップと、

前記ミセル分散液をpH5以下に調整するステップと、  
前記ミセル分散液に前記第1の電極を挿入、又は、前記

ミセル分散液に接触するように前記第1の電極を配置するステップと、

前記ミセル分散液と前記第1の電極との接触面の一部に光照射を行うことによって、前記電極上の光未照射部分の電極上に前記p型有機半導体の粒子と前記n型有機半導体の粒子からなる前記有機半導体層を積層するステップと、

を含むことを特徴とする光電変換素子製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換素子及びその製造方法に関する。本特許では、光電変換素子という言葉を用いるが、これはしばしば太陽電池とも呼ばれる。

【0002】

【従来の技術】有機半導体を用いる光電変換素子は、一般に用いられるシリコン基板を用いた無機光電変換素子に比べて低コストで大面積化が容易である点で期待されている。例えば、無金属フタロシアニンとアルミニウムの接触を利用したいわゆるショットキー障壁型の素子が報告されている(R.O.Loutfy et al., J.Chem. phys. vo 1.71, p1211)。しかし、ここで報告されている素子は光強度を増すと変換効率が低下したり、時間と経過と共に素子の性能が劣化していくという欠点知られている。

【0003】また、特開平02-82656号公報(文献1)や、特開平01-261873号公報(文献2)では各々ボルフィリン誘導体等のミセル溶液を電解することで比較的効率のよい光電変換素子の製造法が報告されている。これら公報には、水溶液中で作動する光電変換素子を形成する方法が示されている。

【0004】また、特開平09-74217号公報(文献3)には、n型及びp型有機半導体物質を溶媒に溶かすことで両物質を均一に混合して光電変換素子を製造する技術が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記文献1や文献2に記載の方法は、有機微粒子層を1層形成する手法であるので、効率の優れるいわゆる「複合型」の光電変換素子を提供することは困難であると考えられる。

【0006】また、上記文献3では、有機半導体を溶媒中で溶解し、光電変換素子を作成している。さらに、文献3では、通常の状態では溶媒に不溶な有機半導体物質を、溶媒に対して可溶とするために、様々な置換基を導入する必要がある。したがって、この文献3に記載の技術では、作成した光電変換素子の光電変換効率が悪化してしまうことも想定される。

【0007】さらに、n型及びp型有機半導体物質を溶媒に溶かして均一に混合することによって作成した光電変換素子においては、n型有機半導体物質とp型有機半

導体物質との接合界面に障壁を形成するのに十分な距離的余裕度を得ることが困難であり、作成した光電変換素子の変換効率が向上しないことも想定される。

【0008】また、溶媒に不溶の有機半導体物質を薄膜化する手法としては、上記文献3に記載の方法だけでなく、蒸着法も知られている。しかし、この蒸着法では、2種類以上の物質から成る均一な薄膜を得ることは困難であることが知られている。

【0009】そこで、本発明者らは製造が容易なミセル電解法を用いて高効率で実用的な光電変換素子を製造するために、研究を重ねて本発明をなすに至った。

【0010】以上述べたように、本発明の目的は、溶媒に不要なp型、n型の有機半導体物質が、微粒子の状態であって均一に混合された光電変換層を構成して光電変換効率が低い光電変換素子を得ること、及び光電変換効率が低い光電変換素子を得るための簡便な製造法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、n型及びp型の有機半導体微粒子を、粒子レベルで均一に混合された薄膜を得る原理を見いだした。まず、溶媒に不溶な有機半導体微粒子であってn型及びp型の2種類の有機半導体微粒子を、フェロセン誘導体を用いて水性媒体中に混合分散し、ミセル分散液を得る。次に、電解又は光照射によりミセル電解反応を誘起し、薄膜化・積層することで、両半導体物質微粒子が粒子レベルで均一に混合された薄膜を得る。このような手法によれば簡便に両半導体物質が均一に混合した膜が得られる。

【0012】このような原理を用いて、本発明の具体的な構成は以下の通りである。

【0013】まず、本発明は、上記課題を解決するために、第1の電極と、前記第1の電極上に形成された有機半導体層と、前記有機半導体層上に設けられた電極であって、前記第1の電極と対向する第2の電極と、を備えた光電変換素子において、前記有機半導体層は、p型有機半導体粒子と、n型有機半導体粒子と、から成る層であることを特徴とする光電変換素子である。

【0014】このような半導体粒子を利用する構成によって、様々な置換基を導入しなくても均一な有機半導体層を構成することができる。

【0015】また、前記n型有機半導体粒子の粒径が0.01~30 $\mu\text{m}$ であり、前記p型有機半導体粒子の粒径が0.01~30 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、0.01~10 $\mu\text{m}$ である。このような粒径とすることにより、n型有機半導体粒子と、p型有機半導体粒子とを均一に混合することが容易となる。均一に混合することにより、光電変換効率を向上させることが可能である。

【0016】また、本発明は、前記p型有機半導体粒子は水性溶媒に不溶であり、前記n型有機半導体粒子も水

性溶媒に不溶であることを特徴とする。

【0017】また、本発明は、前記p型有機半導体粒子間に空隙が存在し、前記n型有機半導体粒子間も空隙が存在することを特徴とする。かかる空隙の存在によって、n型有機半導体物質とp型有機半導体物質との接合界面にエネルギー障壁を形成するのに十分な距離的余裕度を得ることができる。

【0018】さらに、本発明は、上記課題を解決するために、第1の電極と、前記第1の電極上に形成された有機半導体層と、前記有機半導体層上に設けられた電極であって、前記第1の電極と対向する第2の電極と、を備えた光電変換素子を製造する方法において、p型有機半導体の粒子と、n型有機半導体の粒子とを、フェロセン誘導体界面活性剤とともに水性媒体中で分散・混合し、ミセル分散液を作成するステップと、前記ミセル分散液を電解することによって、前記第1の電極上に、前記p型有機半導体の粒子と前記n型有機半導体の粒子とが均一に混合されている前記有機半導体層を積層するステップと、を含むことを特徴とする光電変換素子製造方法である。

【0019】このような構成によって、p型有機半導体とn型有機半導体とが均一に混合された層を得ることができ、光電変換効率を向上させることができる。

【0020】また、本発明は、第1の電極と、前記第1の電極に形成された有機半導体層と、前記有機半導体層上に設けられた電極であって、前記第1の電極と対向する第2の電極と、を備えた光電変換素子を製造する方法において、p型有機半導体の粒子と、n型有機半導体の粒子とを、フェロセン誘導体界面活性剤とともに水性媒体中で分散・混合し、ミセル分散液を作成するステップと、前記ミセル分散液に、1~100mMの範囲の光酸化触媒と、1~100mMの範囲の光酸化触媒と、1:5~5:1の比率範囲で添加するステップと、前記ミセル分散液をpH5以下に調整するステップと、前記ミセル分散液に前記第1の電極を挿入、又は、前記ミセル分散液に接触するように前記第1の電極を配置するステップと、前記ミセル分散液と前記第1の電極との接触面の一部に光照射を行うことによって、前記電極上の光未照射部分の電極上に前記p型有機半導体の粒子と前記n型有機半導体の粒子とが均一に混合されている前記有機半導体層を積層するステップと、を含むことを特徴とする。

【0021】このような構成によっても、p型有機半導体とn型有機半導体とが均一に混合された層を得ることができ、光電変換効率を向上させることができる。なお、「接触面の一部」としたのは、後述する実施の形態で示すように、マスクされた部分は光が照射されない（未照射部分）ことを意味するものである。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態

を図面に基づき説明する。

【0023】本実施の形態では、n型有機半導体の粒子と、p型有機半導体の粒子とが均一に混合された薄膜をミセル電解法によって基板上に積層した光電変換素子について説明する。

#### 【0024】(1) 全体構成

本実施の形態による光電変換素子10の断面模式図が図1に示されている。この図に示すように、光電変換素子10は、ガラスやプラスチックから成る基板12上に、電極14aと電極14bとで挟まれた有機半導体層16を設けた構成をなしている。これら電極14a、14bは、ITO (Indium Tin Oxide) や、IZO (登録商標) (Indium Zinc Oxide) や、各種金属によって形成されている。

【0025】本実施の形態において特徴的なことは、有機半導体層16が、p型有機半導体微粒子とn型有機半導体微粒子との均一混合物である点である。

【0026】さらに、本実施の形態において特徴的なことは、この有機半導体層16がミセル電解法によって積層されていることである。ミセル電解法によって積層することにより、より均一なp型有機半導体とn型有機半導体との混合物を積層することができるものである。その結果、光電変換効率が向上した光電変換素子が得られる。

【0027】本実施の形態において、p型有機半導体微粒子とn型有機半導体微粒子との均一混合物が電極14a (又は14b) の上に積層されている様子を示す模式図が図2に示されている。この図に示すように、微粒子が積層すると、その間には一定の空隙が生じる。この空隙が存在すること、及び各n型・p型有機半導体が微粒子であること、によって、n型有機半導体物質とp型有機半導体物質との接合界面に十分なエネルギー障壁を形成するのに十分な距離の余裕度を得ることができるのである。

【0028】なお、本実施の形態において、「均一」とは、微粒子の濃度が有機半導体層中のいずれの部位においても略一定であることという。濃度に偏りがある場合、すなわち、ある部位では濃度が高く、他の部位では濃度が低いような場合は「均一」とは呼ばない。

【0029】以下、具体的な材料や、ミセル電解法に用いるミセル分散液 (溶媒、界面活性剤)、電極、ミセル電解の手法、等を順に説明する。

#### 【0030】(2) 材料

##### (2-1) n型半導体微粒子

本実施の形態においては、有機半導体層16を構成するn型有機半導体として、n型有機半導体微粒子を使用する。このn型有機半導体微粒子としては、様々なものが利用可能である。例えば、共役系の広がった $\pi$ 電子化合物で電荷キャリアが電子であればどのようなものでもよいが、例えばトリフェニルメタン又はトリフェニルメタ

ン誘導体、ペリレン誘導体などが挙げられる。トリフェニルメタン誘導体としてはマラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、プリリアントグリーン、ローダミン6G及びローダミンBなどが挙げられる。

【0031】なお、このn型半導体微粒子の粒径は、0.01~30 $\mu$ mであることが好ましい。より好ましくは、0.01~10 $\mu$ mである。粒径が小さすぎれば、粒子間の空隙も小さくなり、上述した「n型有機半導体物質とp型有機半導体物質との接合界面に十分なエネルギー障壁を形成するのに十分な距離の余裕度」を維持することができなくなるおそれがあるからである。また、粒径が大きすぎれば、空隙が大きくなりすぎ、混合物とはもはや呼べない状況になる可能性があり、また電気抵抗も著しく大きくなってしまのおそれがあるからである。

##### 【0032】(2-2) p型半導体微粒子

また、本実施の形態においては、有機半導体層16を構成するp型有機半導体として、p型有機半導体微粒子を使用する。このp型有機半導体微粒子としても、様々なものが利用可能である。例えば、共役系の広がった $\pi$ 電子化合物で電荷キャリアが正孔であればどのようなものでもよい。例えば、空气中で安定なp型半導体特性を示すボルフィリン及びフタロシアニン誘導体の例を挙げれば、テトラフェニルボルフィリン、テトラベンズボルフィリン、無金属及び金属フタロシアニン、ナフタロシアニンなどを基本骨格とし、その芳香環の一部がヘテロ結合となっているものや、又は置換基が導入されているもの等が挙げられる。

【0033】上記ヘテロ環としては、例えばピリジン環が挙げられる。また置換基としてはアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、直鎖もしくは分岐鎖のヘキシル基)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、tert-ブチルチオ基)、ベンジル基、アリール基 (例えばフェニル基)、アリールオキシ基 (例えばフェノキシ基)、アリールチオ基 (例えばフェニルチオ基) などが挙げられる。上記ボルフィリン誘導体の具体例としては、例えば5,10,15,20-テトラフェニルボルフィリン、5,10,15-トリフェニル-20- (2-ピリジル) ボルフィリン、5,10,15-トリフェニル-20- (3-ピリジル) ボルフィリン、5,10,15-トリフェニル-20- (4-ピリジル) ボルフィリン、5,10,15-トリ (4-メトキシフェニル) -20- (3-ピリジル) ボルフィリン、5,10,15,20-テトラ (2,5-ジメトキシフェニル) ボルフィリン、オクタエチルボルフィリン、オクタエチルボルフィラジン、2,9,16,23-テトラ

(4-メトキシ)フタロシアニン、2,9,16,23-テトラ(4-エトキシ)フタロシアニン、2,9,16,23-テトラ(4-ブトキシ)フタロシアニン、2,9,16,23-テトラ(4-メチルチオ)フタロシアニン、2,9,16,23-テトラ(4-エチル)フタロシアニン、2,9,16,23-テトラ(4-ブチルチオ)フタロシアニン、2,9,16,23-テトラ(4-フェノキシ)フタロシアニン、2,9,16,23-テトラ(4-フェニルチオ)フタロシアニンなどが挙げられる。

【0034】上記ポルフィリン及びフタロシアニン誘導体の中心金属としては、亜鉛、銅、マグネシウム等の様々な遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属が用いられる。

【0035】なお、このp型半導体微粒子の粒径は、上記n型半導体微粒子と同様の理由で、0.01~30 $\mu$ mであることが好ましい。より好ましくは、0.01~10 $\mu$ mである。また、かかる数値範囲内にあることだけでなく、p型半導体微粒子の平均粒径は、上記n型半導体微粒子の平均粒径とほぼ同じ平均粒径であることが望ましい。同じ平均粒径であることによって、より均一に混合することが可能となるからである。

#### 【0036】(2-3) 溶媒

また、本実施の形態において、有機半導体層16を形成する際に用いる水性媒体としては、水をはじめ、水とアルコールの混合液、水とアセトンの混合液など様々な媒体を利用することができる。

#### 【0037】(2-4) 界面活性剤

また、本実施の形態でミセル分散液を作成するのに用いる界面活性剤は、フェロセンを有効成分として含有する界面活性剤であり、非イオン性、カチオン性、アニオン性等各種のものが利用可能である。具体的には、特開昭63-243298号公報に示されるようなアンモニウム型のフェロセン誘導体、国際公開W089/01939号明細書に示されるようなエーテル型のフェロセン誘導体やエステル型のフェロセン誘導体、特開平1-226894号公報に示されるようなビリジニウム型のフェロセン誘導体、さらには特開平2-88387号公報、同1-45370号公報、同2-96585号公報、同2-250892号公報に示されるような各種のフェロセン誘導体を用いることができる。

#### 【0038】(2-5) 電極

本実施の形態で説明する有機光電変換素子は、n型有機半導体とp型有機半導体を均一混合して成る有機薄膜層を仕事関数の大きな電極材層と仕事関数の小さな電極材層で挟んだ構造を持つ。これらの電極は、真空蒸着、イオンスパッタリングなどの方法で5~200nm程度の薄膜として形成することができる。仕事関数の大きな電極材料としては金、白金、スズがドーパされた酸化インジウム(ITO: Indium Tin Oxide)、アモルファスな酸化亜鉛/酸化インジウム膜、フッ素がドーパされた酸化スズなどが使用できる。一方、仕事関数の小さな電極

材料としてはアルミニウム、インジウム、インジウム-ガリウム合金などが使用できる。

【0039】上記n型有機半導体とp型有機半導体とを均一混合して成る有機薄膜層は、n型有機半導体とp型有機半導体の両方を上記フェロセン誘導体界面活性剤により水性媒体中に均一に混合分散させ、その溶液中に導電性基板を挿入し、電解、又は光照射により、ミセル電解反応を誘起することで薄膜を得ることができる。

【0040】こうして得られるn型有機半導体とp型有機半導体の均一混合膜である有機薄膜層は、その混合比を変えることで、p型半導体にもn型半導体にもなる。したがって、その物質と金属とを接触させ、その有機半導体物質と金属との間でいわゆるショットキー障壁を構成させることもできる。

【0041】例えば、混合比によってp型半導体を構成した場合には、アルミニウムなどの仕事関数の小さい金属と組み合わせることによってショットキー障壁を形成することができる。また、混合比によってn型半導体を構成した場合には、仕事関数の大きな金やITOと組み合わせることによってショットキー障壁を形成することができる。

【0042】なお、混合比によってp型半導体とn型半導体を別個に作り、両者を接触させることによっていわゆるpn接合を形成させ、光電変換素子とすることもできる。

【0043】n型有機半導体とp型有機半導体との具体的なモル混合比は、0.01~0.99の範囲が好ましいが、微視pn接合界面形成による光電流増大効果が顕著に現れる0.05~0.95の範囲が特に好ましい。ここで、モル混合比とは、p型有機半導体/(n型有機半導体+p型有機半導体)(モル比)で計算される値である。

【0044】また、有機半導体層16の厚さは、通常は1~10000nm程度であり、より好ましくは100~2000nmである。膜厚は、薄すぎると電氣的短絡を生じて光電変換特性を示さないおそれがあり、厚すぎれば膜の電気抵抗が高くなり、光電流が減少するので、上記範囲が好ましい。

#### 【0045】(3) ミセル電解法

上記有機半導体層16は、ミセル電解法によって、n型有機半導体とp型有機半導体とを均一に混合した層として作成する。

#### 【0046】(3-1) ミセル溶液の作成

p型有機半導体微粒子及びn型有機半導体微粒子をフェロセン誘導体界面活性剤を用いて水性媒体中に分散させ、両者が混合したミセル溶液を作製する。

#### 【0047】(3-2) 電解

##### a. 電圧印加によるミセル電解法

次に、導電性基板をそのミセル溶液中に挿入、あるいは接触させる。次に、導電性基板に電圧を印加することに

よって、ミセル電解反応を誘起させて、n型及びp型の有機半導体が均一に混合した層を形成することができ

#### 【0048】b. 光ミセル電解法

電解のためには、上記導電性基板に電圧を印加する手法の他に光を照射する手法も好ましい。この手法を特に「光ミセル電解法」と呼ぶ。すなわち、導電性基板をそのミセル溶液中に挿入、あるいは接触させる。次に、導電性基板に光を照射することによって、ミセル電解反応を誘起させて、薄膜を導電性基板上に形成する。

#### 【0049】電極がAlとAuの例

電極材料として、例えば、アルミニウム(Al)と金(Au)を用いた場合の金属層(電極)の厚さは、通常1~30nm、好ましくは10~20nmである。膜厚は、薄すぎると電極のシート抵抗が大きくなりすぎ、発生した光電荷を十分に外部回路へ伝達することが困難になる。一方、膜厚が厚すぎる場合には照射光の透過率が悪化するので、実用上の光電変換効率が悪化するおそれがある。有機半導体の薄膜層を、例えば、AlとAuでサンドイッチしたショットキー障壁型の光電変換素子を例にとって説明しよう。この光電変換素子は、有機半導体薄膜層がp型半導体であれば、仕事関数の小さい金属Alとショットキー障壁を形成してその界面で光電荷分離がおきる。他方の電極を構成する金属(Au)は仕事関数の大きな金属であるので、有機半導体薄膜層とAuとはオーミックな接触となり、電子はどちらの方向にも自由に移動ができる。一方、電極の構成物質が同様で、有機薄膜層がn型半導体であれば、逆に、仕事関数の大きな金属であるAuとの界面で光電流が発生する。

【0050】このようなショットキー型光電変換素子(有機光電変換素子)において光電流発生活性界面がどちらかであるかを判定するには、光をAl側とAu側から個々に照射してみればよい。この照射によって発生する光電流が大きい方が活性界面である。その理由は、活性界面でない電極側から光照射すると有機薄膜層が光学フィルターとして働き活性界面まで到達する光量が減少するからである。

【0051】このことは、逆にいえば、光の照射によって、有機半導体薄膜層がp型半導体であるかn型半導体であるかを判定することができることを意味する。すなわち、Al側から光照射した方がAu側から光照射したときより大きな光電流が発生すればその有機半導体薄膜層はp型半導体である。逆の結果が得られた場合は、その有機半導体薄膜層はn型半導体である。

#### 【0052】〔実施例1〕ミセル電解法

##### (1) 有機半導体層の成膜

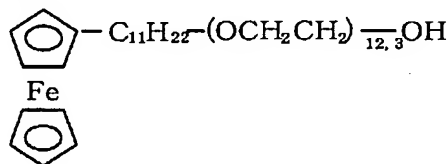
1リットルの水に下記式(I)で示されるフェロセン誘導体ミセル化剤FPEG(同仁化学社製)2mM及びn型有機半導体物質としてN,N'-3,5-xylyl-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic diimide (PTCD, Hoechst Japan

an製)2.6mM、p型半導体である銅フタロシアニン(Cu-Pc BASF Japan社製)3.4mMと、LiBr10mMを加えた後、超音波ホモジナイザーで30分間分散させてミセル分散液を調製した。

#### 【0053】

##### 【化1】

##### 【化1】



このPTCD、Cu-Pcミセル分散液中に陽極として10Ω/□(シート抵抗)の抵抗を持つITO/ガラス基板(青板ガラス:厚み1.1mm)、陰極として白金板(厚み0.1mm)、参照極として飽和甘コウ電極を各々挿入し、0.5Vの直流電圧を10分間印加して電解を行い、ITO/ガラス基板のITO膜上にPTCD/Cu-Pcの混合薄膜を生成した。触針式膜厚測定機(ULVAC社製)にて膜厚を測定したところ1.8μmであった。

#### 【0054】(2) 微粒子のモル濃度(モル分率)

この積層膜をXPS(X線光電子分光法:X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析により、Cu-Pc中のCuを測定することで膜の深さ方向のCu-Pcの分布を調べた結果、図3のグラフにおいて、●で示されるように、膜の深さ方向全体にわたってCu-Pcが平均値で63%の濃度で均一分布しており、Cu-PcとPTCDが均一の濃度で混合されていることが判明した。なお、図3には、有機半導体層16の表面から深さ方向に向かってのCuのモル濃度の分布を示すグラフが示されており、縦軸はモル濃度、横軸は有機半導体層16の表面からの距離(深さ)をそれぞれ表す。

#### 【0055】(3) 電極形成

次に、このようにして作製したITOガラス/PTCD/Cu-Pcの積層膜の上に金を10<sup>-3</sup>Paの真空中で20nmの厚さに蒸着し、有効面積20×10mm<sup>2</sup>の光電変換素子セルAを得た。得られた光電変換素子セルAのITO電極側から500Wのキセノンランプの光を照射し、開放電圧V<sub>o</sub>、短絡電流I<sub>o</sub>、フィルファクターFF及び光電変換効率ηを測定した。結果を図4に示す。図4には、本実施例及び以下に述べる実施例2及び比較例1~3の測定結果を表す表が示されている。

#### 【0056】〔実施例2〕光ミセル電解法

##### (1) 有機半導体層の生成

1リットルの水に上記構造式(I)で示されるフェロセン誘導体ミセル化剤FPEG(同仁化学社製)2mM及びN,N'-3,5-xylyl-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic diimide (PTCD, Hoechst Japan社製)2.6mM、p型半導体である銅フタロシアニン(Cu-Pc BASF Japan社



11

製) 3.4 mMを加え、 $(\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (bpyはビピリジン) 10 mM、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  10 mM、及び1規定HClをpH=1.6となるように添加した。

【0057】ここで、 $(\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (bpyはビピリジン)は、光酸化触媒の一例に相当する。また、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ は、光酸化触媒再生物質の一例に相当する。さらに、光酸化触媒及び光酸化触媒再生物質の濃度は共に1~100 mMの範囲であることが好ましい。これは、濃度が1 mM未満では、光酸化反応や触媒の再生が十分に進行せず、逆に濃度が100 mMを超えると、これらの触媒や再生物質が、形成される半導体層に混入し、光電変換素子としての性能を悪化させてしまうおそれがあるからである。

【0058】光酸化触媒としては、上記の物質の他、他のルテニウム錯体でもよい。また、光酸化触媒再生物質としては、上記の物質の他、他のコバルト錯体でもよい。

【0059】また、これら、光酸化触媒と光酸化触媒再生物質との比率は、モル比でいえば、1:5~5:1の範囲が好ましい。

【0060】また、HClを添加したのは、ミセル溶液を酸性にするためである。具体的にはpH5以下にすればよい。pHが5を超えると、光酸化反応が円滑に進行しないからである。

【0061】このような溶液を超音波ホモジナイザーで30分間分散させてミセル分散液を調製した。その後、図5に示したセル20にこのミセル分散液をいれた。

【0062】セル20について説明しよう。まず、 $10 \Omega/\square$  (シート抵抗)の抵抗を持つITO/ガラス基板22 (青板ガラス:厚み1.1mm)を、ミセル分散液を注いでも気泡が入らないようにスペーサー24に固定する。そして、フォトマスク26をITO/ガラス基板22に取り付ける。以上のようにして構成したものをセル20と呼ぶ。

【0063】予めITO/ガラス基板22には、外部回路と接続するための取り出し電極をITOに設けておき、前記ITO/ガラス基板22の裏面の上半分 ( $20 \times 10 \text{ mm}^2$ )を図6に示した光学系を持つキセノンランプ (500 W、450 nm、 $0.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )で60分間マスク露光し、ITO/ガラス基板22の未露光部分にPTCD/Cu-Pcの混合膜を得た。膜を室温で乾燥後、触針式膜厚計で膜厚を測定したところ1.8  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0064】(2) 微粒子濃度

この積層膜をXPS分析により、Cu-Pc中のCuを測定することで膜の深さ方向のCu-Pcの分布を調べた結果、図7に▲で示されるように、膜のどの深さにおいても、Cu-Pcが平均値で63%の濃度で均一分布しており、Cu-PcとPTCDが均一の濃度で混合されていることが判明した。図7には、有機半導体層16の表面から深さ方向に向か

12

ってのCuのモル濃度の分布を示すグラフが示されており、縦軸はモル濃度、横軸は有機半導体層16の表面からの距離(深さ)をそれぞれ表す。

#### 【0065】(3) 電極形成

次に、上述したように、ITO/ガラス基板22上に形成されたPTCD/Cu-Pcの混合膜(有機半導体層16)のさらに上に金を $10^{-3} \text{ Pa}$ の真空度で20 nmの厚さに蒸着し、有効面積 $20 \times 10 \text{ mm}^2$ の光電変換素子セルBを得た。得られた光電変換素子セルBのITO電極側から500 Wのキセノンランプの光を照射し、開放電圧 $V_o$ 、短絡電流 $I_o$ 、フィルファクターFF及び光電変換効率 $\eta$ を測定した。結果を実施例1のセルAと同様に図4の表に示す。

#### 【0066】[比較例1] 蒸着による積層膜の生成

$10 \Omega/\square$  (シート抵抗)の抵抗を持つITO/ガラス基板(青板ガラス:厚み1.1mm)を真空蒸着装置の真空容器内に設置して $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に減圧した後、n型有機半導体物質であるN, N'-3,5-xylyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide (PTCD、Hoechst Japan製)と、p型半導体である銅フタロシアニン(Cu-Pc、BASF Japan社製)の等料混合物をアルミナするつぼ中で抵抗加熱して、ITO/ガラス基板のITO膜上に膜厚200 nmとなるように蒸着した。

【0067】次に、この積層膜をXPS分析により、Cu-Pc膜中のCuを測定することで膜の深さ方向のCu-Pcの分布を調べた結果、図8の○で示されるように、膜の深さ方向でCu-Pcの分布が大きくばらついており、Cu-PcとPTCDとは不均一な混合状態であることが判明した。なお、図8には、蒸着した有機半導体の積層膜の表面から深さ方向に向かったCuのモル濃度の分布を示すグラフが示されており、縦軸はモル濃度、横軸はこの積層膜の表面からの距離(深さ)をそれぞれ表す。

【0068】この図8のグラフから、深さによって、モル濃度にばらつきが見られることが明らかである。その結果、この比較例1においては、n型半導体とp型半導体とが均一に混ざり合っていないことが判明した。

【0069】次に上のようにして作製したITO/ガラス基板上のPTCD/Cu-Pcの蒸着積層膜上に金を $10^{-3} \text{ Pa}$ の真空度で20 nmの厚さに蒸着し、有効面積 $20 \times 10 \text{ mm}^2$ の光電変換素子セルCを得た。得られた光電変換素子セルCのITO電極側から、500 Wのキセノンランプの光を照射し、開放電圧 $V_o$ 、短絡電流 $I_o$ 、フィルファクターFF及び光電変換効率 $\eta$ を測定した。結果は図4の表に示されている。

#### 【0070】[比較例2] 1リットルの水に上記式

(I)で示されるフェロセン誘導体ミセル化剤FPEG (同仁化学社製) 2 mM及びp型半導体である亜鉛-[5,10,15,20-テトラフェニルボルフォリン] (p型半導体、Zntpp) 4.8 mMと、LiBr 10 mMを加えた後、超音波ホモジナイザーで30分間分散させてミセ

ル分散液を調製した。このZntppミセル分散液中に陽極として10Ω/□の抵抗を持つITO/ガラス基板(青板ガラス:厚み1.1mm)、陰極として白金板(厚み0.1mm)、参照極として飽和甘コウ電極を各々挿入し、0.5Vの直流電圧を10分間印加して電解を行い、ITO/ガラス基板のITO膜上にZntppの薄膜を得た。触針式膜厚測定機(ULVAC社製)にて膜厚を測定したところ1.3μmであった。

【0071】次いでKIを0.1M、I<sub>2</sub>Oを5mM、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を0.1Mを溶解した溶液を調整し、作製したITOガラス/Zntppの単層膜電極をこの溶液中に挿入し、対極として白金を用いて有効面積20×10mm<sup>2</sup>の光電変換素子セルDを構成した。得られた光電変換素子セルのITO電極側から500Wのキセノンランプの光を照射し、開放電圧V<sub>o</sub>、短絡電流I<sub>o</sub>、フィルファクターFF及び光電変換効率ηを測定した。測定結果は、上述した図4の表に示されている。

【0072】[比較例3] スピンコート法による積層膜の生成

クロロホルム中にZntpp(p型半導体)と、ローダミンB(n型半導体、RhB)をそれぞれ5mMずつ溶解させた溶液を作成する。次に、10Ω/□の抵抗を持つITO/ガラス基板(青板ガラス:厚み1.1mm)の上にスピンコート法により、容器溶液を利用して膜厚100nmとなるようにして薄膜を形成した後、室温で乾燥し、混合膜を得た。

【0073】この混合膜の上に金を10<sup>-3</sup>Paの真空度で20nmの厚さに蒸着し、有効面積20×10mm<sup>2</sup>の光電変換素子セルEを得た。得られた光電変換素子セルEのITO電極側から500Wのキセノンランプの光を照射し、開放電圧V<sub>o</sub>、短絡電流I<sub>o</sub>、フィルファクターFF及び光電変換効率ηを測定した。結果は、図4の表に示されている。

【0074】評価・検討

光電変換素子の実用的な変換効率としては4%以上が一つの目安とされている。これまで説明したように、本実施の形態(実施例)、ひいては本発明による光電変換素子は、%以上の光電変換効率を達成しており、従来技術に比べてより実用的な性能を有する光電変換素子を提供

できることが明らかである。

【0075】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、n型半導体とp型半導体とが均一に混合された層を用いた構造を採用しているため、光電変換効率の向上した光電変換素子を提供することができる。また、簡便な製造方法で、n型半導体とp型半導体とが均一に混合された層を用いた光電変換効率の向上した光電変換素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な実施の形態の光電変換素子の構造を表す断面模式図である。

【図2】微粒子間に存在する空隙の様子を示す説明図である。

【図3】本発明の好適な実施の形態の実施例1の光電変換素子の有機半導体層表面から深さ方向への半導体物質の濃度分布を表すグラフである。

【図4】本実施の形態、比較例で作成した光電変換素子の性能の測定結果を表す表である。

【図5】本実施例2のセルの構成を表す説明図である。

【図6】本実施例2において、光ミセル電解法を用いる場合の光の照射の様子を表す説明図である。

【図7】本実施例2の光電変換素子の有機半導体層表面から深さ方向への半導体物質の濃度分布を表すグラフである。p/n接合面に向かう部分における半導体物質の濃度分布を表すグラフである。

【図8】比較例1の光電変換素子の有機半導体層表面から深さ方向への半導体物質の濃度分布を表すグラフである。

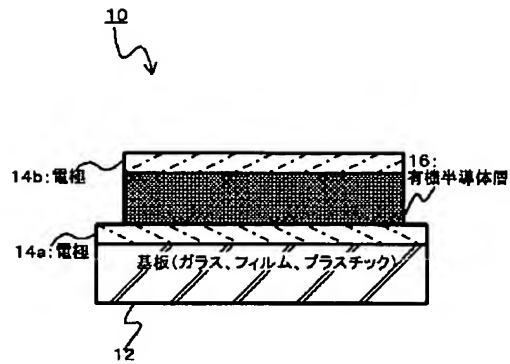
【符号の説明】

- 10 光電変換素子
- 12 基板
- 14a、14b 電極
- 16 有機半導体層
- 20 セル
- 22 ITO/ガラス基板
- 24 スペース
- 26 フォトマスク

【図1】

IDM-0005

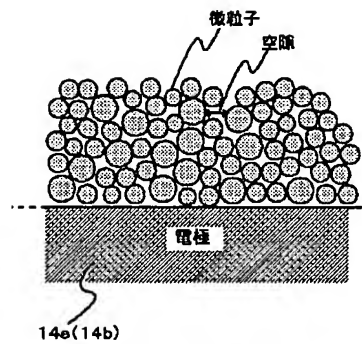
図1



【図2】

IDM-0005

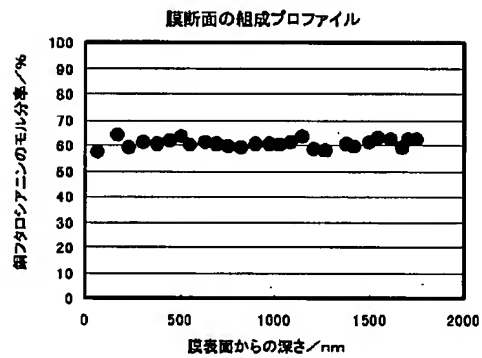
図2



【図3】

IDM-0005

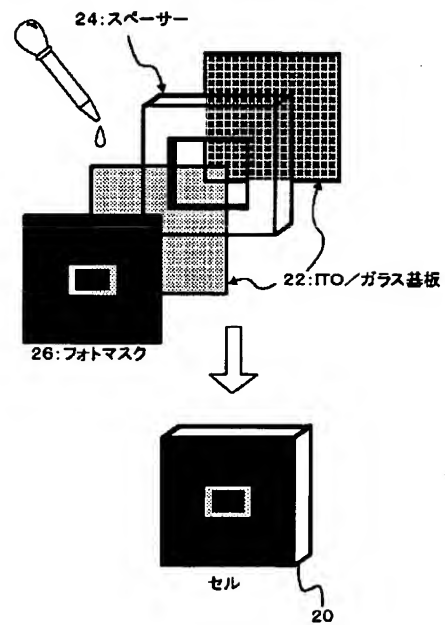
【図3】



【図5】

IDM-0005

図5



【図4】

IDM-0005

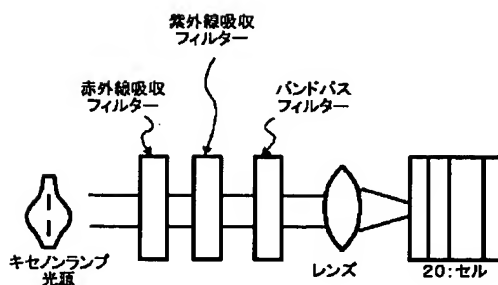
【図4】

	開放電圧 $V_o$ (mV)	短絡電流 $I_o$ ( $\mu A/cm^2$ )	フィルファクター F.F	光電変換効率 $\eta$ (%)
光電変換素子 セルA	80	44	0.45	4.3
光電変換素子 セルB	88	46	0.46	4.4
光電変換素子 セルC	10	12	0.11	1.8
光電変換素子 セルD	78	10	0.25	2.1
光電変換素子 セルE	45	13	0.13	1.1

【図6】

IDM-0005

図6

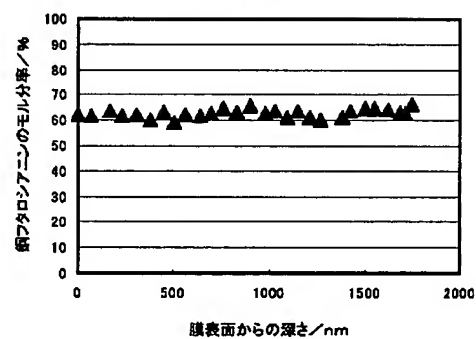


【図7】

IDM-0005

【図7】

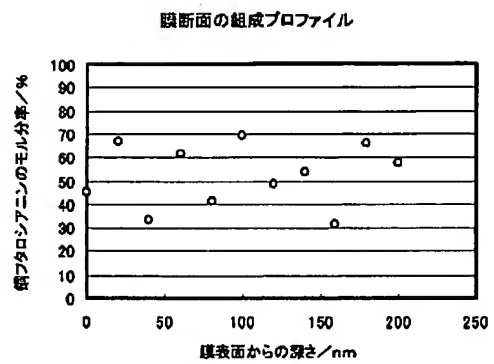
膜断面の組成プロファイル



【図8】

IDM-0005

【図8】



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the optoelectric transducer which is the electrode prepared on the organic-semiconductor layer formed on the 1st electrode and said 1st electrode, and said organic-semiconductor layer, and was equipped with said 1st electrode and the 2nd electrode which counters -- setting -- said organic-semiconductor layer -- p mold organic-semiconductor particle and n mold organic-semiconductor particle -- since -- the optoelectric transducer characterized by being the layer which changes.

[Claim 2] The optoelectric transducer according to claim 1 characterized by for the grain size of said n mold organic-semiconductor particle being 0.01-30 micrometers, and the grain size of said p mold organic-semiconductor particle being 0.01-30 micrometers.

[Claim 3] The optoelectric transducer according to claim 1 or 2 characterized by the n-type-semiconductor particle and the p type semiconductor particle being mixed by homogeneity in said organic-semiconductor layer.

[Claim 4] Said p mold organic-semiconductor particle is an optoelectric transducer according to claim 1 to 3 characterized by being insoluble to an aqueous solvent and said n mold organic-semiconductor particle being insoluble to an aqueous solvent.

[Claim 5] The optoelectric transducer according to claim 1 to 4 to which an opening exists between said p mold organic-semiconductor particles, and between said n mold organic-semiconductor particles is characterized by an opening existing.

[Claim 6] In the approach of manufacturing the optoelectric transducer which is the electrode prepared on the organic-semiconductor layer formed on the 1st electrode and said 1st electrode, and said organic-semiconductor layer, and was equipped with said 1st electrode and the 2nd electrode which counters By distributing and mixing the particle of p mold organic semiconductor, and the particle of n mold organic semiconductor in an aqueous medium with a ferrocene derivative surfactant, and electrolyzing the step which creates micell dispersion liquid, and said micell dispersion liquid The optoelectric-transducer manufacture approach characterized by including the step which carries out the laminating of said organic-semiconductor layer which consists of a particle of said p mold organic semiconductor, and a particle of said n mold organic semiconductor on said 1st electrode.

[Claim 7] In the approach of manufacturing the optoelectric transducer which is the electrode prepared on the 1st electrode, the organic-semiconductor layer formed in said 1st electrode, and said organic-semiconductor layer, and was equipped with said 1st electrode and the 2nd electrode which counters The step which distributes and mixes the particle of p mold organic semiconductor, and the particle of n mold organic semiconductor in an aqueous medium with a ferrocene derivative surfactant, and creates micell dispersion liquid, To said micell dispersion liquid, the photooxidation catalyst of the range of 1-100mM, and the photooxidation catalyst of the range of 1-100mM, Said 1st electrode is inserted in the step added in [ ratio ] 1:5-5:1, the step which adjusts said micell dispersion liquid to five or less pH, and said micell dispersion liquid. Or by carrying out an optical exposure to a part of contact surface of the step which arranges said 1st electrode so that said micell dispersion liquid may be contacted, and said micell dispersion liquid and said 1st electrode The optoelectric-transducer manufacture approach

characterized by including the step which carries out the laminating of said organic-semiconductor layer which consists of a particle of said p mold organic semiconductor, and a particle of said n mold organic semiconductor on the electrode for the non-irradiated area on said electrode.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an optoelectric transducer and its manufacture approach. In this patent, although the word "optoelectric transducer" is used, this is also often called a solar battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The optoelectric transducer using an organic semiconductor is expected with the point that large-area-izing is easy, by low cost compared with the inorganic optoelectric transducer using the silicon substrate generally used. For example, the so-called Schottky barrier type using contact of a non-metal phthalocyanine and aluminum of component is reported (R. O.Loutfy et al., J.Chem.phys.vol.71, p1211). however -- that conversion efficiency will fall if the component reported here increases optical reinforcement \*\*\*\* -- time amount and progress -- the engine performance of a component -- deteriorating -- \*\* -- the fault to say is known.

[0003] Moreover, the manufacturing method of a comparatively efficient optoelectric transducer is reported by JP,02-82656,A (reference 1) and JP,01-261873,A (reference 2) by electrolyzing micellar solutions, such as a porphyrin derivative, respectively. The approach of forming the optoelectric transducer which operates in a water solution is shown in these official reports.

[0004] Moreover, the technique of mixing both matter to homogeneity by melting n mold and p mold organic-semiconductor matter to a solvent, and manufacturing an optoelectric transducer is indicated by JP,09-74217,A (reference 3).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since an approach given in the above-mentioned reference 1 or reference 2 is the technique of carrying out 1 stratification of the organic particle layer, it is thought that it is difficult to offer the so-called optoelectric transducer of the "compound die" which is excellent in effectiveness.

[0006] Moreover, by the above-mentioned reference 3, an organic semiconductor is dissolved in a solvent and the optoelectric transducer is created. Furthermore, by reference 3, in order to make the insoluble organic-semiconductor matter meltable to a solvent at a solvent, it is necessary to introduce various substituents in the usual condition. Therefore, with a technique given in this reference 3, it is also assumed that the photoelectric conversion efficiency of the created optoelectric transducer gets worse.

[0007] Furthermore, in the optoelectric transducer created by melting n mold and p mold organic-semiconductor matter to a solvent, and mixing to homogeneity, it is difficult to obtain whenever [ sufficient distance-allowances / to form an obstruction in the junction interface of n mold organic-semiconductor matter and p mold organic-semiconductor matter ], and it is also assumed that the conversion efficiency of the created optoelectric transducer does not improve.

[0008] Moreover, as the technique of thin-film-izing the insoluble organic-semiconductor matter to a solvent, not only an approach given in the above-mentioned reference 3 but vacuum deposition is



known. However, it is known for this vacuum deposition that it is difficult to obtain the uniform thin film which consists of two or more kinds of matter.

[0009] Then, this invention persons came to study this invention in piles, in order to manufacture an efficient and practical optoelectric transducer using a micell electrolytic decomposition process with easy manufacture.

[0010] As stated above, the purpose of this invention is offering the simple manufacturing method for obtaining the organic-semiconductor matter of p mold unnecessary to a solvent and n mold constituting the photo-electric-conversion layer mixed by homogeneity in the state of the particle, and photoelectric conversion efficiency's obtaining a high optoelectric transducer, and an optoelectric transducer with high photoelectric conversion efficiency.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Invention-in-this-application persons found out the principle which obtains the thin film mixed by homogeneity on particle level in the organic-semiconductor particle of n mold and p mold. First, it is an organic-semiconductor particle insoluble to a solvent, mixed distribution of two kinds of organic-semiconductor particles, n mold and p mold, is carried out into an aquosity medium using a ferrocene derivative, and micell dispersion liquid are obtained. Next, induction of the micell electrolysis reaction is carried out by electrolysis or optical exposure, and the thin film with which both the semi-conducting material particle was mixed by homogeneity on particle level by thin film-ization and carrying out a laminating is obtained. According to such technique, the film which both semi-conducting material mixed to homogeneity simple is obtained.

[0012] The concrete configuration of this invention is as follows using such a principle.

[0013] First, the organic-semiconductor layer formed on the 1st electrode and said 1st electrode in order that this invention might solve the above-mentioned technical problem, the optoelectric transducer which is the electrode prepared on said organic-semiconductor layer, and was equipped with said 1st electrode and the 2nd electrode which counters -- setting -- said organic-semiconductor layer -- p mold organic-semiconductor particle and n mold organic-semiconductor particle -- since -- it is the optoelectric transducer characterized by being the layer which changes.

[0014] By the configuration using such a semi-conductor particle, even if it does not introduce various substituents, a uniform organic-semiconductor layer can be constituted.

[0015] Moreover, it is desirable that the grain size of said n mold organic-semiconductor particle is 0.01-30 micrometers, and the grain size of said p mold organic-semiconductor particle is 0.01-30 micrometers. It is 0.01-10 micrometers more preferably. By considering as such a particle size, it becomes easy to mix n mold organic-semiconductor particle and p mold organic-semiconductor particle to homogeneity. By mixing to homogeneity, it is possible to raise photoelectric conversion efficiency.

[0016] Moreover, this invention is characterized by said p mold organic-semiconductor particle being insoluble to an aquosity solvent, and said n mold organic-semiconductor particle being insoluble to an aquosity solvent.

[0017] Moreover, an opening exists between said p mold organic-semiconductor particles, and, as for this invention, between said n mold organic-semiconductor particles is characterized by an opening existing. By existence of this opening, whenever [ sufficient distance-allowances / to form an energy barrier in the junction interface of n mold organic-semiconductor matter and p mold organic-semiconductor matter ] can be obtained.

[0018] Furthermore, the organic-semiconductor layer formed on the 1st electrode and said 1st electrode in order that this invention might solve the above-mentioned technical problem, In the approach of manufacturing the optoelectric transducer which is the electrode prepared on said organic-semiconductor layer, and was equipped with said 1st electrode and the 2nd electrode which counters By distributing and mixing the particle of p mold organic semiconductor, and the particle of n mold organic semiconductor in an aquosity medium with a ferrocene derivative surfactant, and electrolyzing the step which creates micell dispersion liquid, and said micell dispersion liquid It is the optoelectric-transducer manufacture approach characterized by including the step which carries out the laminating of said organic-semiconductor layer with which the particle of said p mold organic semiconductor and the

particle of said n mold organic semiconductor are mixed by homogeneity on said 1st electrode.

[0019] By such configuration, the layer with which p mold organic semiconductor and n mold organic semiconductor were mixed by homogeneity can be obtained, and photoelectric conversion efficiency can be raised.

[0020] Moreover, this invention is the electrode prepared on the 1st electrode, the organic-semiconductor layer formed in said 1st electrode, and said organic-semiconductor layer, and is set to the approach of manufacturing the optoelectric transducer equipped with said 1st electrode and the 2nd electrode which counters. The step which distributes and mixes the particle of p mold organic semiconductor, and the particle of n mold organic semiconductor in an aqueous medium with a ferrocene derivative surfactant, and creates micell dispersion liquid, To said micell dispersion liquid, the photooxidation catalyst of the range of 1-100mM, and the photooxidation catalyst of the range of 1-100mM, Said 1st electrode is inserted in the step added in [ ratio ] 1:5-5:1, the step which adjusts said micell dispersion liquid to five or less pH, and said micell dispersion liquid. Or by carrying out an optical exposure to a part of contact surface of the step which arranges said 1st electrode so that said micell dispersion liquid may be contacted, and said micell dispersion liquid and said 1st electrode It is characterized by including the step which carries out the laminating of said organic-semiconductor layer with which the particle of said p mold organic semiconductor and the particle of said n mold organic semiconductor are mixed by homogeneity on the electrode for the non-irradiated area on said electrode.

[0021] Also by such configuration, the layer with which p mold organic semiconductor and n mold organic semiconductor were mixed by homogeneity can be obtained, and photoelectric conversion efficiency can be raised. In addition, as the gestalt of operation mentioned later shows having carried out to "a part of contact surface", the part by which the mask was carried out means what (non-irradiated part) light is not irradiated for.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of suitable operation of this invention is explained based on a drawing.

[0023] The gestalt of this operation explains the optoelectric transducer to which the particle of n mold organic semiconductor and the particle of p mold organic semiconductor carried out the laminating of the thin film mixed by homogeneity on the substrate with the micell electrolytic decomposition process.

[0024] (1) The cross section of the optoelectric transducer 10 by the gestalt of whole configuration book operation is shown in drawing 1 R> 1. As shown in this drawing, the optoelectric transducer 10 is making the configuration of having formed the organic-semiconductor layer 16 pinched by electrode 14a and electrode 14b on the substrate 12 which consists of glass or plastics. These electrodes 14a and 14b are formed with ITO (Indium Tin Oxide), IZO (trademark) (Indium Zinc Oxide), and various metals.

[0025] That it is characteristic in the gestalt of this operation is the point that the organic-semiconductor layer 16 is the homogeneous mixture of p mold organic-semiconductor particle and n mold organic-semiconductor particle.

[0026] Furthermore, it being characteristic in the gestalt of this operation is that the laminating of this organic-semiconductor layer 16 is carried out by the micell electrolytic decomposition process. By carrying out a laminating with a micell electrolytic decomposition process, the laminating of the mixture of more uniform p mold organic semiconductor and n mold organic semiconductor can be carried out. Consequently, the optoelectric transducer whose photoelectric conversion efficiency improved is obtained.

[0027] In the gestalt of this operation, the mimetic diagram showing signs that the laminating of the homogeneous mixture of p mold organic-semiconductor particle and n mold organic-semiconductor particle is carried out on electrode 14a (or 14b) is shown in drawing 2 . If a particle carries out a laminating as shown in this drawing, in the meantime, a fixed opening will be generated. Whenever [ sufficient distance-allowances / to form / that this opening exists and that n molds each and p mold organic semiconductor are particles, and / enough energy barriers for the junction interface of n mold organic-semiconductor matter and p mold organic-semiconductor matter as be alike ] can be obtained.

[0028] In addition, being [ the concentration of "homogeneity" of a particle / in / on the gestalt of this operation, and / which part in an organic-semiconductor layer / abbreviation regularity ] \*\*\*\*. When a bias is in concentration, by a certain part, concentration is high, and it is not called "homogeneity" when concentration is low by other parts.

[0029] Hereafter, a concrete ingredient, the technique of the micell dispersion liquid (the solvent, surfactant) and the electrode which are used for a micell electrolytic decomposition process, and micell electrolysis, etc. are explained in order.

[0030] (2) Use n mold organic-semiconductor particle as an n mold organic semiconductor which constitutes the organic-semiconductor layer 16 in the gestalt of ingredient (2-1) n-type-semiconductor particle book operation. As this n mold organic-semiconductor particle, various things are available. For example, although what kind of thing may be used as long as a charge carrier is an electron with the pi electron compound with which conjugated system spread, a triphenylmethane color or a triphenylmethane color derivative, a perylene derivative, etc. are mentioned, for example. As a triphenylmethane color derivative, Malachite Green, a crystal violet, the brilliant green, rhodamine 6G, Rhodamine B, etc. are mentioned.

[0031] In addition, as for the particle size of this n-type-semiconductor particle, it is desirable that it is 0.01-30 micrometers. It is 0.01-10 micrometers more preferably. It is because there is a possibility that the opening between particles may also become small and it may become impossible to maintain whenever [ which was mentioned above / "whenever / sufficient distance-allowances / to form enough energy barriers for the junction interface of n mold organic-semiconductor matter and p mold organic-semiconductor matter / " ] if particle size is too small. Moreover, it is because there is a possibility that it may become the situation which an opening becomes large too much and cannot call mixture any longer, and electric resistance may also become remarkably large if particle size is too large.

[0032] (2-2) Use p mold organic-semiconductor particle in a p type semiconductor particle and the gestalt of this operation as a p mold organic semiconductor which constitutes the organic-semiconductor layer 16. Various things also as this p mold organic-semiconductor particle are available. For example, as long as a charge carrier is an electron hole with the pi electron compound with which conjugated system spread, what kind of thing may be used. for example, the thing from which a tetra-phenyl porphyrin, a tetra-bends porphyrin, a non-metal and a metal phthalocyanine, naphthalocyanine, etc. are made into a basic frame, and a part of the ring serves as hetero association if the example of the porphyrin and phthalocyanine derivative in which a stable p type semiconductor property is shown in air is given -- or that into which the substituent is introduced is mentioned.

[0033] As the above-mentioned heterocycle, a pyridine ring is mentioned, for example. moreover -- as a substituent -- an alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, and n-propyl group --) An isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, tert-butyl, the hexyl group of a straight chain or branched chain, and an alkoxyl group (for example, a methoxy group --) An ethoxy radical, n-propoxy group, an isopropanal POSHIKI radical, n-PUTOKISHI radical, a tert-PUTOKISHI radical and an alkylthio group (for example, a methylthio radical and an ethyl thio radical --) n-propyl thio radical, a tert-butyl thio radical, benzyl, an aryl group (for example, phenyl group), an aryloxy group (for example, phenoxy group), an aryl thio radical (for example, phenylthio radical), etc. are mentioned. As an example of the above-mentioned porphyrin derivative, for example 5, 10, 15, a 20-tetra-phenyl porphyrin, 5, 10, a 15-triphenyl-20-(2-pyridyl) porphyrin, 5, 10, a 15-triphenyl-20-(3-pyridyl) porphyrin, 5, 10, a 15-triphenyl-20-(4-pyridyl) porphyrin, 5, 10, a 15-Tori (4-methoxyphenyl)-20-(3-pyridyl) porphyrin, 5, 10, a 15-Tori (4-chlorophenyl)-20-(3-pyridyl) porphyrin, 5, 10, 15, 20-tetrapod (2, 5-dimethoxy phenyl) porphyrin, An OKUTA ethyl porphyrin, OKUTA ethyl porphyrazine, 2, 9 and 16, 23-tetrapod (4-methoxy) phthalocyanine, 2, 9, 16, 23-tetrapod (4-ethoxy) phthalocyanine, 2, 9 and 16, 23-tetrapod (4-butoxy) phthalocyanine, 2, 9, 16, 23-tetrapod (4-methylthio), a phthalocyanine, 2, 9, 16, 23-tetrapod (4-ethyl) phthalocyanine, 2, 9 and 16, 23-tetrapod (4-butyl thio) phthalocyanine, 2, 9, 16, 23-tetrapod (4-phenoxy) phthalocyanine, 2, 9 and 16, 23-tetrapod (4-phenylthio) phthalocyanine, etc. are mentioned.

[0034] As a central metal of the above-mentioned porphyrin and a phthalocyanine derivative, various transition metals, such as zinc, copper, and magnesium, alkali metal, and alkaline earth metal are used.

[0035] In addition, as for the particle size of this p type semiconductor particle, it is desirable that it is 0.01-30 micrometers in the same reason as the above-mentioned n-type-semiconductor particle. It is 0.01-10 micrometers more preferably. Moreover, as for the mean particle diameter of it being not only in this numeric-value within the limits but a p type semiconductor particle, it is desirable that it is the almost same mean particle diameter as the mean particle diameter of the above-mentioned n-type-semiconductor particle. By [ same ] being mean particle diameter, it is because it becomes possible to mix to homogeneity more.

[0036] (2-3) In a solvent and the gestalt of this operation, various media including water, such as mixed liquor of water, the mixed liquor of alcohol and water, and an acetone, can be used as an aquosity medium used in case the organic-semiconductor layer 16 is formed.

[0037] (2-4) A surfactant and the surfactant used for creating micell dispersion liquid with the gestalt of this operation are surfactants which contain a ferrocene as an active principle, and various kinds of things, such as nonionic, cationicity, and anionic, are available. Specifically, the ferrocene derivative of an ammonium mold as shown in JP,63-243298,A, the ferrocene derivative of an ether mold as shown in the international public presentation WO 89/No. 01939 specification and the ferrocene derivative of an ester mold, the ferrocene derivative of a pyridinium mold as shown in JP,1-226894,A, and various kinds of ferrocene derivatives as further shown in JP,2-88387,A, a 1-45370 official report, a 2-96585 official report, and a 2-250892 official report can be used.

[0038] (2-5) The organic optoelectric transducer explained with the gestalt of electrode book operation has the structure whose organic thin film layer which carries out homogeneity mixing of n mold organic semiconductor and the p mold organic semiconductor, and changes was pinched in the big electrode material layer of a work function, and the small electrode material layer of a work function. These electrodes can be formed as an about 5-200nm thin film by approaches, such as vacuum deposition and ion sputtering. The tin oxide by which the indium oxide (ITO:Indium Tin Oxide), and amorphous amorphous zinc oxide / indium oxide film with which gold, platinum, and tin were doped, and a fluorine were doped as a big electrode material of a work function can be used. On the other hand, an aluminum, indium, and indium-gallium alloy etc. can be used as a small electrode material of a work function.

[0039] The organic thin film layer which carries out homogeneity mixing of the above-mentioned n mold organic semiconductor and the p mold organic semiconductor, and changes can make homogeneity able to carry out mixed distribution of both n mold organic semiconductor and the p mold organic semiconductor into an aquosity medium with the above-mentioned ferrocene derivative surfactant, and can insert a conductive substrate into the solution, and a thin film can be obtained by carrying out induction of the micell electrolysis reaction by electrolysis or optical exposure.

[0040] In this way, the organic thin film layer which is the homogeneity mixing film of n mold organic semiconductor and p mold organic semiconductor obtained is changing the mixing ratio, and becomes a p type semiconductor and a n-type semiconductor. Therefore, the matter and metal can be contacted and the so-called Schottky barrier can also be made to constitute between the organic-semiconductor matter and metal.

[0041] For example, when a mixing ratio constitutes a p type semiconductor, the Schottky barrier can be formed by combining with the small metal of work functions, such as aluminum. Moreover, when a mixing ratio constitutes a n-type semiconductor, a shot key configuration can be formed by combining with big gold and big ITO of a work function.

[0042] In addition, a p type semiconductor and a n-type semiconductor are separately made with a mixing ratio, and by contacting both, the so-called pn junction can be made to be able to form and it can also consider as an optoelectric transducer.

[0043] the concrete mol of n mold organic semiconductor and p mold organic semiconductor -- although the range of a mixing ratio of 0.01-0.99 is desirable, especially the range of 0.05-0.95 where the photocurrent enhancement effect by fine \*\* pn junction interface formation shows up notably is desirable. here -- a mol -- a mixing ratio is a value calculated by p mold organic-semiconductor/(n mold organic-semiconductor +p mold organic semiconductor) (mole ratio).

[0044] Moreover, the thickness of the organic-semiconductor layer 16 is usually about 1-10000nm, and

is 100-2000nm more preferably. Since there is fear which an electric short circuit is produced and does not show the photoelectric transfer characteristic, membranous electric resistance will become high if too thick and a photocurrent will decrease if too thin, the above-mentioned range of thickness is desirable.

[0045] (3) Create the micell electrolytic decomposition process above-mentioned organic-semiconductor layer 16 with a micell electrolytic decomposition process as a layer which mixed n mold organic semiconductor and p mold organic semiconductor to homogeneity.

[0046] (3-1) Distribute the creation p mold organic-semiconductor particle of a micellar solution, and n mold organic-semiconductor particle in an aquosity medium using a ferrocene derivative surfactant, and produce the micellar solution which both mixed.

[0047] (3-2) Insert or contact the micell electrolytic decomposition process, next the conductive substrate by electrolysis a. electrical-potential-difference impression into the micellar solution. Next, by impressing an electrical potential difference to a conductive substrate, induction of the micell electrolysis reaction can be carried out, and the layer which the organic semiconductor of n mold and p mold mixed to homogeneity can be formed.

[0048] b. For optical micell electrolytic decomposition process electrolysis, the technique of irradiating the light other than technique which impresses an electrical potential difference to the above-mentioned conductive substrate is also desirable. Especially this technique is called "an optical micell electrolytic decomposition process." That is, a conductive substrate is inserted or contacted into the micellar solution. Next, by irradiating light at a conductive substrate, induction of the micell electrolysis reaction is carried out, and a thin film is formed on a conductive substrate.

[0049] 1-30nm of thickness of a metal layer (electrode) when an electrode uses aluminum (aluminum) and gold (Au) as an example electrode material of aluminum and Au is usually 10-20nm preferably. If thickness is too thin, it will become difficult for the sheet resistance of an electrode to become large too much, and to fully transmit the generated photoelectrical load to an external circuit. On the other hand, since the permeability of exposure light gets worse when thickness is too thick, there is a possibility that practical photoelectric conversion efficiency may get worse. Taking the case of the optoelectric transducer of the Schottky barrier mold sandwiched by aluminum and Au, I will explain the thin film layer of an organic semiconductor. if an organic-semiconductor thin film layer is a p type semiconductor, this optoelectric transducer will form small Metal aluminum and the small Schottky barrier of a work function, and photocharge separation will cut it with that interface. Since the metal (Au) which constitutes the electrode of another side is a big metal of a work function, an organic-semiconductor thin film layer and Au serve as OMIKKU contact, and, as for an electron, migration can do it freely in both of the directions. On the other hand, the constituent of an electrode is the same, and if an organic thin film layer is a n-type semiconductor, a photocurrent will occur conversely in an interface with Au which is the big metal of a work function.

[0050] What is necessary is just to irradiate light separately from the aluminum and Au side, in order to judge whether the activity interface of photocurrent generating is either in such a shot key mold optoelectric transducer (organic optoelectric transducer). The one where the photocurrent generated by this exposure is larger is an activity interface. The reason is that the quantity of light which an organic thin film layer works as a light filter, and reaches to an activity interface will decrease if an optical exposure is carried out from the electrode side which is not an activity interface.

[0051] This means that it can judge whether an organic-semiconductor thin film layer is a p type semiconductor or it is a n-type semiconductor by the exposure of light, if it says conversely. That is, if a bigger photocurrent than the time of the direction which carried out the optical exposure from the aluminum side carrying out an optical exposure from the Au side occurs, the organic-semiconductor thin film layer will be a p type semiconductor. When a reverse result is obtained, the organic-semiconductor thin film layer is a n-type semiconductor.

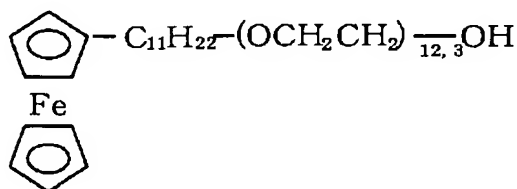
[0052] [example 1] the ferrocene derivative micell-ized agent shown in water of 1l. of membrane formation of a micell electrolytic decomposition process (1) organic-semiconductor layer by the following formula (I) -- as FPEG(said -- Renhua -- study company make)2mM and n mold organic-

semiconductor matter N, N' - 3, 5-xylyl-3, 4 and 9, and 10-perylenetetracarboxylic diimide (it PTCD(s)) After adding 2.6mM made from Hoechst Japan, copper-phthalocyanine (product made from Cu-Pc BASF Japan) 3.4mM which is a p type semiconductor, and LiBr10mM, the ultrasonic homogenizer was made to distribute for 30 minutes, and micell dispersion liquid were prepared.

[0053]

[Formula 1]

[化1]



The saturation calomel electrode was respectively inserted as a platinum plate (thickness of 0.1mm), and a reference pole as this PTCD, ITO/glass substrate (blue-plate glass: thickness of 1.1mm) which has resistance of 10ohms / \*\* (sheet resistance) as an anode plate in Cu-Pc micell dispersion liquid, and cathode, it electrolyzed by having impressed the direct current voltage of 0.5V for 10 minutes, and the mixed thin film of PTCD/Cu-Pc was generated on the ITO film of ITO/glass substrate. It was 1.8 micrometers when thickness was measured with the sensing-pin type thickness measurement machine (product made from ULVAC).

[0054] (2) Mol concentration of a particle (mole fraction)

As a result of investigating distribution of Cu-Pc of the membranous depth direction by measuring Cu in Cu-Pc for this cascade screen by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy: X-ray Photoelectron Spectroscopy) analysis, as shown by -, in the graph of drawing 3, it became clear that Cu-Pc was carrying out homogeneity distribution by 63% of concentration with the average covering the membranous whole depth direction, and Cu-Pc and PTCD were mixed by the concentration of homogeneity. In addition, the graph which shows distribution of the mol concentration of Cu which goes in the depth direction is shown from the front face of the organic-semiconductor layer 16, an axis of ordinate expresses mol concentration and an axis of abscissa expresses the distance (depth) from the front face of the organic-semiconductor layer 16 to drawing 3, respectively.

[0055] (3) On the cascade screen of electrode formation, next the ITO glass / PTCD/Cu-Pc which carried out in this way and was produced, gold was vapor-deposited in thickness of 20nm with the degree of vacuum of ten to 3 Pa, and the optoelectric-transducer cel A of 2 was obtained the effective area of 20X10mm. The light of the xenon lamp of 500W was irradiated from the ITO electrode side of the obtained optoelectric-transducer cel A, and open circuit voltage  $V_o$ , a short-circuit current  $I_o$ , a fill factor FF, and photoelectric conversion efficiency  $\eta$  were measured. A result is shown in drawing 4. The table which expresses the measurement result of the example 2 stated to this example and the following and the examples 1-3 of a comparison to drawing 4 is shown.

[0056] [example 2] the ferrocene derivative micell-ized agent (said -- Renhua -- study company make) FPEG 2 shown in water of 1l. of generation of an optical micell electrolytic decomposition process (1) organic-semiconductor layer with the above-mentioned structure expression (I) -- mM and N, and N' -3, 5-xylyl-3, and 4 and 9 -- 10-perylenetetracarboxylic diimide2.6(PTCD, product made from Hoechst Japan) mM, Copper-phthalocyanine (product made from Cu-Pc BASF Japan) 3.4mM which is a p type semiconductor is added. (Ru3(bpy) Cl2.6H2 O:bpy is a bipyridine) 10mM, [Co(NH3)5Cl] Cl210mM, and one convention HCl were added so that it might be set to pH=1.6.

[0057] Here, Ru3(bpy) Cl2.6H2O (bpy is a bipyridine) is equivalent to an example of a photooxidation catalyst. Moreover, [Co(NH3)5Cl] Cl2 is equivalent to an example of the quality of a photooxidation catalyst re-living thing. Furthermore, as for both the concentration of the quality of a photooxidation catalyst and photooxidation catalyst re-living thing, it is desirable that it is the range of 1-100mM. This is because there is a possibility that these catalysts and playback matter may mix in the semi-conductor



layer formed, and concentration may worsen the engine performance as an optoelectric transducer if neither a photooxidation reaction nor playback of a catalyst fully advances but concentration exceeds 100mM(s) conversely in less than 1 mM.

[0058] As a photooxidation catalyst, other rutheniums complex besides the above-mentioned matter is sufficient. Moreover, as quality of a photooxidation catalyst re-living thing, other cobalt complex besides the above-mentioned matter is sufficient.

[0059] Moreover, the ratio of these photooxidation catalyst and the quality of a photooxidation catalyst re-living thing has the desirable range of 1:5-5:1, if it says by the mole ratio.

[0060] Moreover, HCl was added for making a micellar solution into acidity. What is necessary is just to specifically make it five or less pH. It is because a photooxidation reaction will not advance smoothly if pH exceeds 5.

[0061] Such a solution was distributed for 30 minutes with the ultrasonic homogenizer, and micell dispersion liquid were prepared. Then, these micell dispersion liquid were put into the cel 20 shown in drawing 5.

[0062] I will explain a cel 20. First, although micell dispersion liquid are poured out, ITO / glass substrate 22 (blue-plate glass: thickness of 1.1mm) with resistance of 10ohms / \*\* (sheet resistance) are fixed to a spacer 24 so that air bubbles may not enter. And a photo mask 26 is attached in ITO / glass substrate 22. What was constituted as mentioned above is called a cel 20.

[0063] The ejection electrode for connecting with ITO / glass substrate 22 with an external circuit is beforehand prepared in ITO, mask exposure was carried out for 60 minutes with the xenon lamp (500W, 450nm, 0.3 mW/cm<sup>2</sup>) with the optical system which showed the upper half (20X10mm<sup>2</sup>) of the rear face of said ITO / glass substrate 22 to drawing 6, and the mixed film of PTCD/Cu-Pc was obtained to a part for the unexposed part of ITO / glass substrate 22. It was 1.8 micrometers, when the film was measured at the room temperature and thickness was measured by the sensing-pin type thickness gage after desiccation.

[0064] (2) As a result of investigating distribution of Cu-Pc of the membranous depth direction by measuring Cu in Cu-Pc for the cascade screen of particle \*\*\*\*\* by XPS analysis, as shown to drawing 7 R> 7 by \*\*, in every membranous depth, it became clear that Cu-Pc was carrying out homogeneity distribution by 63% of concentration with the average, and Cu-Pc and PTCD were mixed by the concentration of homogeneity. The graph which shows distribution of the mol concentration of Cu which goes in the depth direction is shown from the front face of the organic-semiconductor layer 16, an axis of ordinate expresses mol concentration and an axis of abscissa expresses the distance (depth) from the front face of the organic-semiconductor layer 16 to drawing 7, respectively.

[0065] (3) Gold was vapor-deposited with the degree of vacuum of ten to 3 Pa upwards at the thickness of 20nm to the pan of the mixed film (organic-semiconductor layer 16) of electrode formation, next PTCD/Cu-Pc formed on ITO / glass substrate 22 as mentioned above, and the optoelectric-transducer cel B of 2 was obtained the effective area of 20X10mm. The light of the xenon lamp of 500W was irradiated from the ITO electrode side of the obtained optoelectric-transducer cel B, and open circuit voltage Vo, a short-circuit current Io, a fill factor FF, and photoelectric conversion efficiency eta were measured. A result is shown in the table of drawing 4 like the cel A of an example 1.

[0066] [Example 1 of a comparison] After installing ITO/glass substrate (blue-plate glass: thickness of 1.1mm) with resistance of 10ohms of generation, and \*\* (sheet resistance) of the cascade screen by vacuum evaporation in the vacuum housing of a vacuum evaporation system and decompressing to 1X10 to 3 Pa, N, N' which are n mold organic-semiconductor matter - 3, 5-xylyl-3, 4 and 9, and 10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCD, product made from Hoechst Japan), Resistance heating of the charge mixture, such as a copper phthalocyanine (Cu-Pc, product made from BASF Japan) which is a p type semiconductor, was carried out in the alumina crucible, and it vapor-deposited so that it might become 200nm of thickness on the ITO film of ITO/glass substrate.

[0067] Next, as a result of investigating distribution of Cu-Pc of the membranous depth direction by measuring Cu in the Cu-Pc film for this cascade screen by XPS analysis, as shown by O of drawing 8, distribution of Cu-Pc differs in the membranous depth direction greatly, and it became clear that Cu-Pc

and PTCd were the uneven mixed state. In addition, the graph which shows distribution of the mol concentration of Cu which goes in the depth direction is shown from the front face of the cascade screen of the vapor-deposited organic semiconductor, an axis of ordinate expresses mol concentration and an axis of abscissa expresses the distance (depth) from the front face of this cascade screen to drawing 8, respectively.

[0068] It is clear from the graph of this drawing 8 that dispersion is looked at by mol concentration with the depth. Consequently, in this example 1 of a comparison, it became clear that the n-type semiconductor and the p type semiconductor were not mixed with homogeneity.

[0069] Next, on the vacuum evaporation cascade screen of PTCd/Cu-Pc on ITO/glass substrate produced as mentioned above, gold was vapor-deposited in thickness of 20nm with the degree of vacuum of ten to 3 Pa, and the optoelectric-transducer cel C of 2 was obtained the effective area of 20X10mm. From the ITO electrode side of the obtained optoelectric-transducer cel C, the light of the xenon lamp of 500W was irradiated and open circuit voltage  $V_o$ , a short-circuit current  $I_o$ , a fill factor FF, and photoelectric conversion efficiency  $\eta$  were measured. The result is shown in the table of drawing 4.

[0070] the ferrocene derivative micell-ized agent (said -- Renhua -- study company make) FPEG 2 shown in [example 2 of comparison] 1 l. water by the above-mentioned formula (I) -- after adding zinc-[5, 10, 15, and 20-tetra-phenyl PORUFORIN] (p type semiconductor, Zntpp) 4.8mM which are mM and a p type semiconductor, and LiBr10mM, the ultrasonic homogenizer was made to distribute for 30 minutes, and micell dispersion liquid were prepared. The saturation calomel electrode was respectively inserted as a platinum plate (thickness of 0.1mm), and a reference pole as ITO/glass substrate (blue-plate glass: thickness of 1.1mm) which has resistance of 10ohms / \*\* as an anode plate in these Zntpp micell dispersion liquid, and cathode, it electrolyzed by having impressed the direct current voltage of 0.5V for 10 minutes, and the thin film of Zntpp was obtained on the ITO film of ITO/glass substrate. It was 1.3 micrometers when thickness was measured with the sensing-pin type thickness measurement machine (product made from ULVAC).

[0071] Subsequently, the solution which dissolved 0.1M and I2O for KI, and dissolved 0.1M for 5mM (s) and Na2SO4 was adjusted, the monolayer electrode of the produced ITO glass / Zntpp was inserted into this solution, and the optoelectric-transducer cel D of 2 was constituted the effective area of 20X10mm, using platinum as a counter electrode. The light of the xenon lamp of 500W was irradiated from the ITO electrode side of the obtained optoelectric-transducer cel, and open circuit voltage  $V_o$ , a short-circuit current  $I_o$ , a fill factor FF, and photoelectric conversion efficiency  $\eta$  were measured. The measurement result is shown in the table of drawing 4 mentioned above.

[0072] [Example 3 of a comparison] Zntpp (p type semiconductor) and the solution made to dissolve 5 mM (a n-type semiconductor, RhB) of Rhodamine B at a time, respectively are created in the generation chloroform of the cascade screen by the spin coat method. Next, as it became 100nm of thickness using the container solution, after forming a thin film with a spin coat method on ITO/glass substrate with resistance of 10ohms / \*\* (blue-plate glass: thickness of 1.1mm), it dried at the room temperature and the mixed film was obtained.

[0073] On this mixed film, gold was vapor-deposited in thickness of 20nm with the degree of vacuum of ten to 3 Pa, and the optoelectric-transducer cel E of 2 was obtained the effective area of 20X10mm. The light of the xenon lamp of 500W was irradiated from the ITO electrode side of the obtained optoelectric-transducer cel E, and open circuit voltage  $V_o$ , a short-circuit current  $I_o$ , a fill factor FF, and photoelectric conversion efficiency  $\eta$  were measured. The result is shown in the table of drawing 4.

[0074] Let 4% or more be one standard as practical conversion efficiency of evaluation / examination optoelectric transducer. As explained until now, it is clear that the optoelectric transducer's by the gestalt (example) of this operation, as a result this invention the optoelectric transducer which has attained the photoelectric conversion efficiency more than %, and has the more practical engine performance compared with the conventional technique can be offered.

[0075]

[Effect of the Invention] Since the n-type semiconductor and the p type semiconductor have adopted the



structure using the layer mixed by homogeneity according to this invention as stated above, the optoelectric transducer whose photoelectric conversion efficiency improved can be offered. Moreover, the optoelectric transducer whose photoelectric conversion efficiency using the layer with which the n-type semiconductor and the p type semiconductor were mixed by homogeneity improved by the simple manufacture approach can be obtained.

---

[Translation done.]